

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>10 SEPT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0211196</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>10 SEP. 2002</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ■ CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 19604 ATOR 149			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	4/8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Français	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>10 SEPT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0211196</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		08 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			19604 ATOR 149		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			POCHART		
Prénom			François		
Cabinet ou Société			CABINET HIRSCH-POCHART		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	34, rue de Bassano			
	Code postal et ville	75008	PARIS		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.53.23.92.12		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.23.49.13		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) POCHART François			<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  E. TEVENIN 93-2008		

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE  
PROPANE, EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE

5        La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire.

10        Il est connu d'après la demande de brevet européen n°EP-A-608838 de préparer un acide carboxylique insaturé à partir d'un alcane selon une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur en présence d'un catalyseur contenant un oxyde métallique mixte comprenant comme composants essentiels, Mo, V, Te, O, ainsi qu'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le niobium,  
15        le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ces éléments étant présents dans des proportions  
20        bien précises. Les utilisations d'un tel catalyseur dépourvu de silicium décrites dans les exemples de ce document conduisent à de bonnes sélectivités en acide acrylique mais elles sont mises en œuvre en présence d'air.

25        Par ailleurs, il existe des brevets tels que les brevets américains n° 4 606 810, 4 966 681, 4 874 503, 4 830 728, 5 198 590 et 6 287 522 utilisant deux réacteurs ou plus, appelés « Risers », cependant ces brevets ne concernent que des applications dans le  
30        raffinage des coupes pétrolières.

      L'invention a donc pour but de disposer d'un procédé de production de fabrication d'acide acrylique à partir de propane et en l'absence d'oxygène moléculaire, qui permette d'obtenir une conversion du propane élevée tout  
35        en ayant une sélectivité élevée.

      La Demanderesse a découvert que l'on peut atteindre ce but en faisant passer un mélange gazeux de propane et de vapeur d'eau, et le cas échéant, d'un gaz inerte, sur

un catalyseur particulier, lequel agit comme système rédox et fournit l'oxygène nécessaire à la réaction et en utilisant un appareillage présentant deux zones réactionnelles.

5 Les avantages de ce nouveau procédé sont les suivants :

- la limitation de la suroxydation des produits formés qui a lieu en présence d'oxygène moléculaire ; selon la présente invention, du fait que l'on opère en l'absence d'oxygène moléculaire, la formation de  $\text{CO}_x$  (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone), produits de dégradation, est réduite, ce qui permet d'augmenter la sélectivité en acide acrylique ;
- 10 - la sélectivité en acide acrylique se maintient à un bon niveau ;
- la conversion est augmentée sans perte de sélectivité ;
- le catalyseur ne subit qu'une faible réduction et donc une perte progressive de son activité ; il est facilement régénérable par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène après une certaine période d'utilisation ; après la régénération, le catalyseur retrouve son activité initiale et peut être utilisé dans un nouveau cycle de réaction ;
- 20 - en outre, la séparation des étapes de réduction du catalyseur et de régénération de celui-ci permet d'augmenter la pression partielle en propane, une telle pression partielle d'alimentation en propane n'étant plus limitée par l'existence d'une zone explosive créée par le mélange propane + oxygène.

La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel :

- a) on introduit un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la

vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,

- b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on renvoie le catalyseur dans un régénérateur ;
- d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
- e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
- f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ;
- g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs ;

et dans lequel le catalyseur comprend du molybdène, du vanadium, du tellure ou de l'antimoine, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium.

Ce procédé permet d'obtenir une sélectivité en acide acrylique de près de 60% et une conversion du propane élevée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit et qui est donné en référence à la figure unique annexée, qui représente schématiquement un appareillage apte à la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

#### EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

Le fonctionnement du procédé selon l'invention peut être expliqué en se référant à la figure annexée.

Le mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, est

introduit dans un premier réacteur (Riser 1) contenant le lit de catalyseur transportable.

Ensuite, à la sortie du premier réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

Les gaz sont introduits dans un second réacteur (Riser 2) contenant également un lit de catalyseur transportable.

A la sortie du second réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

Les gaz sont traités de façon connue, généralement par absorption et purification, en vue de la récupération de l'acide acrylique produit.

Le catalyseur régénéré est réintroduit dans le premier réacteur ainsi que dans le second réacteur.

Le procédé fonctionne ainsi de façon continue, la circulation du catalyseur entre les réacteurs et le régénérateur s'effectue de façon régulière et généralement continue.

Bien entendu, l'unique régénérateur peut être remplacé par deux ou plus régénérateurs.

En outre, il est possible d'ajouter à la suite du second réacteur d'autres réacteurs ayant eux aussi un catalyseur circulant entre chacun de ces réacteurs et le régénérateur ou d'autres régénérateurs.

De préférence, les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

En ce qui concerne la conversion du propane en acide acrylique au moyen du catalyseur, elle s'effectue selon la réaction rédox (1) suivante :



Généralement, cette réaction rédox (1) est conduite à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450 °C, plus préférentiellement encore, de 350 à 400°C.

La pression dans les réacteurs est généralement de 5 1,01.10<sup>4</sup> à 1,01.10<sup>6</sup> Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de 5,05.10<sup>4</sup> à 5,05.10<sup>5</sup> Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour dans chaque réacteur est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

10 Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans la phase gazeuse n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou 15 bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

Comme ordre de grandeur des proportions du mélange de départ, on peut citer le ratio suivant (en volumes) : 20 propane/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur) : 10-30/40-50/40-50

Pour ce qui est du catalyseur, les proportions de ses éléments constitutifs peuvent satisfaire aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} 25 \quad & 0,25 < r_{Mo} < 0,98 \\ & 0,003 < r_v < 0,5 \\ & 0,003 < r_{Te} \text{ ou } r_{sb} < 0,5 \\ & 0,003 < r_x < 0,5 \end{aligned}$$

30 dans lesquelles  $r_{Mo}$ ,  $r_v$ ,  $r_{Te}$  ou  $r_{sb}$  et  $r_x$  représentent les fractions molaires, respectivement, de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène. Un tel catalyseur peut être préparé selon les enseignements de la demande de brevet européen n° 608 838 précitée. On 35 peut se référer en particulier, au catalyseur de formule  $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_n$ , dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 de cette demande de brevet.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur répond à la formule (I) ou à la formule (Ibis) suivantes :



dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 10 - c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Avantageusement :

- 15 - a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

20 Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du catalyseur de formule (I) ou (Ibis) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

- 25 - dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que  $\text{MoCl}_5$ , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que  $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , le molybdényle d'acétylacétone ;
- 30 - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_5$  ou  $\text{VOCl}_3$ , les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ;
- 35 - dans le cas du tellure, le tellure, l'acide tellurique et  $\text{TeO}_2$  ;

- dans le cas du niobium, l'acide niobique,  $Nb_2(C_2O_4)_5$ , le tartrate de niobium, l'hydrogéo-oxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalatoammonium  $\{(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 1,5H_2O\}$ ,  
 5 l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que  $NbCl_3$ ,  $NbCl_5$  et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que  $Nb(OC_2H_5)_5$ ,  
 10  $Nb(O-n-Bu)_5$  ;

et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques  
 15 complexes, etc.

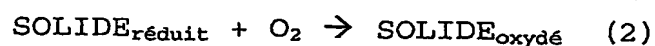
La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale et/ou d'acide polysilicique.

Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer le catalyseur de formule  
 20 (I) en mélangeant sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air à environ 300°C et en calcinant  
 25 sous azote à environ 600°C.

De préférence, dans le catalyseur de formule (I) ou (Ibis) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- 30 - c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Au cours de la réaction rédox (1), le catalyseur subit une réduction et une perte progressive de son  
 35 activité. C'est pourquoi, une fois que le catalyseur est au moins partiellement passé à l'état réduit, on conduit sa régénération selon la réaction (2) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation du catalyseur.

On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que  
5 le taux de réduction du catalyseur soit compris entre 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.

Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut  
10 aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction.

Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques à, ou différentes de celles de la réaction rédox, le catalyseur retrouve une activité initiale et peut être  
15 réintroduit dans les réacteurs.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage ou avec recyclage des produits sortant du deuxième réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention,  
20 après traitement des gaz issus du deuxième réacteur, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du premier réacteur, en mélange  
25 ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

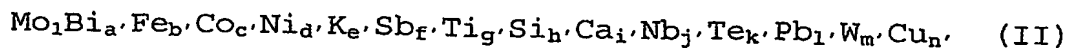
Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le mélange gazeux passe également sur un co-catalyseur.

30 Ceci a pour avantage de réduire la production d'acide propionique, qui est généralement un sous-produit de la réaction de conversion et qui pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en trop grande quantité.

35 Ainsi, on réduit fortement le rapport acide propionique/acide acrylique en sortie de réacteur.

En outre, la formation d'acétone, qui est aussi un sous-produit de la fabrication d'acide acrylique à partir de propane, est diminuée.

A cet effet, l'un au moins des réacteurs comprend un  
5 co-catalyseur ayant la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- 10 - a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 15 - f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 20 - k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

Un tel co-catalyseur peut être préparé de la même  
25 manière que le catalyseur de formule (I).

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du co-catalyseur de formule (II) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce co-catalyseur, mais les matières premières ne sont pas  
30 limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer dans le cas du nickel, du cobalt, du bismuth, du fer ou du potassium, les nitrates correspondants.

De manière générale, le co-catalyseur est présent sous forme de lit transportable et il est régénéré et circule  
35 de la même manière que le catalyseur.

De préférence, dans le co-catalyseur de formule (II) :

- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;

- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses.
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 5 - g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 10 - l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

Le rapport massique du catalyseur au co-catalyseur est généralement supérieur à 0,5 et de préférence d'au  
15 moins 1.

Avantageusement, le co-catalyseur est présent dans les deux réacteurs.

Le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de compositions solides catalytiques.

20 Ils peuvent être chacun sous la forme de grains, généralement de 20 à 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, les grains de catalyseur et de co-catalyseur étant généralement mélangés avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

25 Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

### 30 Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les formules indiquées dans l'exemple 1, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend  
35 de leurs états d'oxydation.

Les conversions, sélectivités et rendements sont définis comme suit :

Conversion(%) =  $\frac{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$   
 du propane

5 Sélectivité(%) =  $\frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}} \times 100$   
 en acide acrylique

10 Rendement (%) =  $\frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$   
 en acide acrylique

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

15 Le ratio conversion est la masse de catalyseur (en kg) nécessaire pour convertir 1 kg de propane.

#### Exemple 1

20 *Préparation du catalyseur de formule*  
 $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{Si}_{0,95}\text{O}_x$

#### a) Préparation d'une solution de niobium

25 Dans un bécher de 5 l, on introduit 640 g d'eau distillée puis 51,2 g d'acide niobique (soit 0,304 moles de niobium). On ajoute ensuite 103,2 g (0,816 mole) d'acide oxalique dihydraté.

Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

30 On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 2 heures, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une suspension blanche que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

#### 35 b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

Dans un bécher de 5 l, on introduit 2120 g d'eau distillée, 488 g d'heptamolybdate d'ammonium (soit 2,768 moles de molybdène), 106,4 g de métavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (soit 0,912 mole de vanadium) et 139,2 g d'acide

tellurique (fournisseur : FLUKA) (soit 0,608 mole de tellure).

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 1 heure et 20 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une solution limpide rouge que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

#### c) Introduction de la silice

393,6 g de silice Ludox (contenant 40% en poids de silice, fournie par la société Dupont) sont introduits sous agitation dans la solution de Mo, V et Te préparée précédemment. Cette dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

On ajoute ensuite la solution de niobium préparée précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de quelques minutes d'agitation. On sèche alors par atomisation cette solution. L'atomiseur utilisé est un atomiseur de laboratoire (ATSELAB de la société Sodeva). L'atomisation se déroule sous atmosphère d'azote (afin d'éviter toute oxydation et toute combustion intempestive de l'acide oxalique présent dans la barbotine).

Les paramètres de marche sont globalement :

- débit d'azote de l'ordre de 45 Nm<sup>3</sup>/h ;
- débit de barbotine de l'ordre de 500 g/h ;
- température d'entrée des gaz comprise entre 155°C et 170°C ;
- température de sortie des gaz comprise entre 92°C et 100°C.

On met ensuite le produit récupéré (355,2 g), qui présente une granulométrie inférieure à 40 microns à l'étuve à 130°C pendant une nuit, dans un plateau téflonné.

On obtient ainsi 331 g de produit sec.

#### d) Calcination

Les précalcinations et calcinations ont été faites sous flux d'air et d'azote dans des capacités en acier.

Ces capacités sont directement installées dans des fours à moufles et l'alimentation en air se fait par la cheminée. Un puits thermométrique interne permet un juste contrôle de la température. Le couvercle est utile pour  
5 éviter un retour d'air vers le catalyseur.

Tout d'abord, on précalcine les 331 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux d'air de 47,9 ml/min/g de précurseur.

Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2  
10 heures à 600°C sous un flux d'azote de 12,8 ml/min/g de solide.

On obtient ainsi le catalyseur souhaité.

## Exemple 2

### 15 Tests du catalyseur

#### a) Appareillage

Afin de simuler le procédé selon l'invention, on a effectué des simulations en laboratoire dans un réacteur en lit fixe de laboratoire, en générant des impulsions de  
20 propane et des impulsions d'oxygène. En utilisant un chargement du réacteur ayant deux lits de catalyseur superposés, on peut ainsi simuler le comportement du catalyseur et ce qu'il aurait subi dans deux réacteurs successifs à lit transporté montant appelés « risers ».

25

#### i) Un seul réacteur (à titre comparatif) : test dit « simple RISER »

On charge, du bas vers le haut, dans un réacteur vertical de forme cylindrique et en pyrex :

- 30 - une première hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- une seconde hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de  
35 diamètre,
- une troisième hauteur de 5 g de catalyseur sous forme de particules de 0,02 à 1 mm dilué avec 5

ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,

- une quatrième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une cinquième hauteur de 3 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- une sixième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une septième hauteur de 5 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une huitième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une neuvième hauteur de 2 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- puis, une dixième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de manière à remplir la totalité du réacteur.

25 ii) Deux réacteurs (selon l'invention) :  
test dit « double RISER »

L'appareillage est le même que précédemment, sauf que la septième hauteur de 5 ml carbure de silicium est remplacée par 5 g de catalyseur dilué avec 5 ml de carbure de silicium 0,062 mm, comme la troisième hauteur de catalyseur.

On a donc chargé deux lits de catalyseur, l'un au-dessus de l'autre dans le réacteur, ce qui permet de simuler le comportement d'un appareil à 2 réacteurs tel que celui représenté sur la figure annexée.

### b) Mode opératoire

Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporiseur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

5 Une fois que le réacteur et le vaporiseur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à la température de test voulue.

10 On laisse ensuite le point chaud du réacteur se stabiliser pendant 30 minutes.

Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction. (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

20 La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,2 à 1,8 bar (absolu) et la perte de charge à travers le réacteur est d'environ 0,2 à 0,8 bar (relatif).

Pour ce qui est de la production d'acide acrylique proprement dite, un bilan rédox est composé de 60 cycles rédox. Un cycle rédox représente :

- 13,3 secondes de propane dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 30 - 20 secondes d'oxygène dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau.

Pendant le bilan, quatre prélèvements sont faits, chacun représentant 15 cycles. On effectue aussi 4  
35 prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque prélèvement représentant 15 cycles. (Les prélèvements de gaz sont effectués sur une durée correspondant à un

multiple de la durée d'un cycle, pour pouvoir connaître la quantité théorique de propane injectée).

Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz, et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur (dès que le liquide fait des bulles), la poche est ouverte et le chronomètre est déclenché.

Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du solide a été maintenu pendant le bilan (pas d'exothermie).

Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque flacon en cours de bilan, pour déterminer le nombre exact de moles d'acide produites et valider les analyses chromatographiques.

### c) Résultats

Les résultats finals correspondent à la moyenne des micro-bilans effectués sur les 4 flacons laveurs et les 4 poches à gaz.

Un bilan est composé de 60 cycles avec des pressions partielles en propane et en oxygène correspondant aux ratios suivants :

pour la réaction : Propane/He-Kr/H<sub>2</sub>O : 10/45/45

pour la régénération : O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O : 20/45/45

Le débit d'He/Kr est de 4,325 Nl/h (Nl = litre de gaz à 0°C et sous 760 mm Hg)

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Descriptif test catalyseur	Test « Simple RISER » (Comparatif)				Test « Double RISER » (Invention)		
	5 g de catalyseur dilué dans 5 ml de SiC grande ampoule				2 lits de 5 g de catalyseur dilué dans 5 ml de SiC grande ampoule		
Température (°C)	380	400	360	380	380	400	360
Sélectivités (%)							
Acide Acrylique	57,9	57,2	57,1	60,4	58,4	49,4	58,4
Acide Acétique	10,6	6,8	10,7	8,2	9,4	6,5	11,3
Acroléine	0,20	0,08	0,17	0,10	0,06	0,08	0,00
Acétone	1,06	0,49	2,15	1,05	0,47	0,22	0,95
Acide Propionique	0,70	0,26	1,18	0,71	0,35	0,16	0,56
Alcool Allylique	0,05	0,00	0,06	0,01	0,02	0,02	0,02
Acrylate allyle	0,06	0,00	0,11	0,00	0,02	0,01	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,13	0,06	0,15	0,06	0,04	0,03	0,00
CO	8,9	13,5	7,8	9,5	13,6	21,0	12,9
CO <sub>2</sub>	6,0	10,1	4,2	6,1	10,6	17,9	8,5
Propylène	14,4	11,4	16,3	13,9	7,0	4,7	7,4
Quantité d'oxygène consommé (*) (g O/ kg catalyseur)	0,40	0,57	0,28	0,40	0,39	0,61	0,33
Flux : Quantité d'oxygène consommé par seconde (g O/ kg catalyseur/s)	0,0301	0,0427	0,0211	0,0299	0,0295	0,0456	0,0243
Ratio conversion Propane (kg catalyseur (1lit) / kg Propane converti)	3476	2623	4268	3464	2107	1613	2456
Rendements (%)							
Acide Acrylique	12,3	15,3	9,0	12,6	21,0	23,7	17,8
Acide Acétique	2,24	1,83	1,68	1,71	3,36	3,13	3,47
Acroléine	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,00
Acétone	0,22	0,13	0,34	0,22	0,17	0,11	0,29
Acide Propionique	0,15	0,07	0,19	0,15	0,13	0,08	0,17
Alcool Allylique	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Acrylate d'allyle	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
CO	1,88	3,63	1,22	1,97	4,89	10,11	3,93
CO <sub>2</sub>	1,26	2,72	0,66	1,27	3,79	8,58	2,59
Propylène	3,04	3,07	2,55	2,88	2,51	2,27	2,27
Propane	77,0	69,5	81,3	76,9	62,0	50,4	67,4
Bilan Carbone (%)	98,1	96,3	96,9	97,7	97,9	98,4	98,0

(\*) : dans le test double RISER, la consommation d'oxygène a été calculée sur la masse totale de catalyseur (somme des deux lits).

On voit que sur 1 ou 2 lits, on extrait la même quantité d'oxygène du catalyseur (en g/kg catalyseur), et avec le même débit (même valeurs de Flux g/kg.s). Par

contre, le ratio conversion est calculé en ne tenant compte que d'un seul lit, car il reflète le débit de solide nécessaire pour convertir 1 kg de propane. L'unité devant fonctionner à une densité maximale (limitée par le flux de catalyseur), le seul moyen d'augmenter encore la conversion est donc de sortir le catalyseur usé et de le remplacer par du catalyseur frais, et ce, sans changer le flux de catalyseur. C'est donc le ratio conversion sur 1 lit qui dimensionne l'unité.

10 Les résultats sont bons, la sélectivité en acide acrylique (AA) étant proche de 60% à 360°C et à 380°C.

La conversion du propane (Pan) avec le procédé selon l'invention est nettement supérieure à celle du procédé utilisé comparativement, elle est pratiquement  
15 deux fois supérieure à 360°C.

Les rendements en acide acrylique sont supérieurs à 17,5% à toutes les températures testées, alors que selon le procédé comparatif ils sont inférieurs à 15,5%.

Ainsi, l'utilisation des deux réacteurs permet  
20 d'obtenir un gain en conversion par passe, sans perte de sélectivité. Ceci permet de diminuer le ratio conversion, recalculé par réacteur, mais en tenant compte de la conversion totale, car l'utilisation d'un second réacteur revient à augmenter le flux de catalyseur, dans une unité  
25 qui est déjà souvent au maximum de densité solide.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de propane, dans lequel :

- 5       a) on introduit un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
- 10       b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on renvoie le catalyseur dans un régénérateur ;
- d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
- 15       e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
- f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ;
- g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant
- 20       du régénérateur dans les premier et second réacteurs ;

et dans lequel le catalyseur comprend du molybdène, du vanadium, du tellure ou de l'antimoine, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le

25       tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium.

30

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

35

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la température des réacteurs est comprise entre 200 à 500°C et de préférence entre 250 à 450°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la pression dans les réacteurs est comprise entre  $1,01 \cdot 10^4$  et  $1,01 \cdot 10^6$  Pa (0,1 à 10 atmosphères) et de préférence entre  $5,05 \cdot 10^4$  et  $5,05 \cdot 10^5$  Pa (0,5-5 atmosphères).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le temps de séjour des gaz dans chaque réacteur est compris entre 0,01 et 90 secondes et de préférence entre 0,1 et 30 secondes.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la régénération du catalyseur est réalisée par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, à une température de 250 à 500°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le propylène produit provenant des gaz séparés à l'étape e) et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés à l'entrée du réacteur.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les proportions des éléments du catalyseur satisfont aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} 0,25 < r_{\text{Mo}} < 0,98 \\ 0,003 < r_{\text{V}} < 0,5 \\ 0,003 < r_{\text{Te}} \text{ ou } r_{\text{Sb}} < 0,5 \\ 0,003 < r_{\text{X}} < 0,5 \end{aligned}$$

dans lesquelles  $r_{\text{Mo}}$ ,  $r_{\text{V}}$ ,  $r_{\text{Te}}$  et  $r_{\text{X}}$  représentent les fractions molaires, respectivement, de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le catalyseur répond à la formule (I) ou à la formule (Ibis) suivantes :



dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 5 - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel, dans  
10 la formule (I) ou (Ibis) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

15

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel, l'un au moins des deux réacteurs comprend un co-catalyseur répondant à la formule (II) suivante :

20  $Mo_1Bi_aFe_bCo_cNi_dK_eSb_fTi_gSi_hCa_iNb_jTe_kPb_lW_mCu_n$  (II)

dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 25 - c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 30 - h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 35 - m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le co-catalyseur est régénéré et circule de la même manière que le catalyseur.

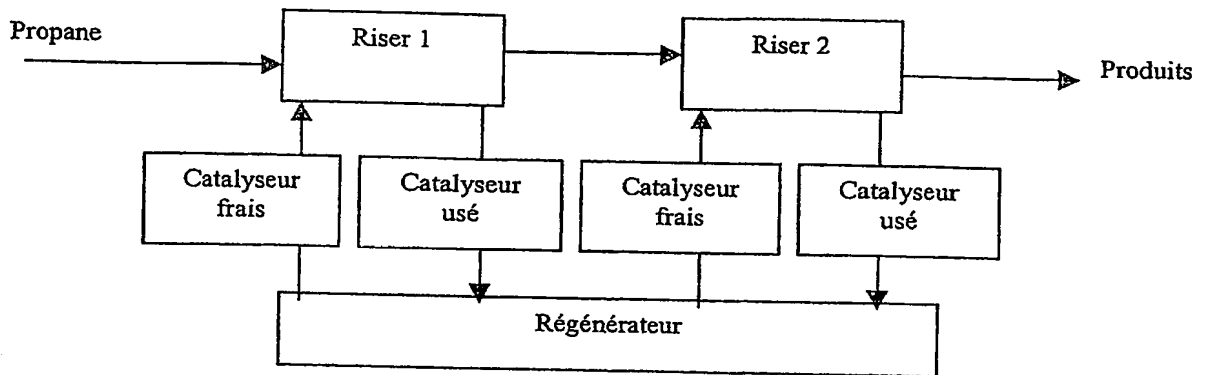
- 5 13. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans lequel, dans le co-catalyseur de formule (II) :
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
  - b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
  - c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
  - 10 - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
  - e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
  - f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
  - 15 - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
  - 20 - n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, dans lequel, on utilise un rapport massique du catalyseur au co-catalyseur supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins  
25 1.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur sont mélangés.

30 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

1/1



**Figure unique**

Best Available Copy

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

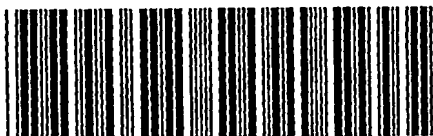
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 26

Vos références pour ce dossier (facultatif)		19604 ATOR 149	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 M 196	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4/8, Cours Michelet 92800 PUTEAUX - France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DUBOIS	
Prénoms		Jean-Luc	
Adresse	Rue	190, rue du Coteau	
	Code postal et ville	69390	MILLERET
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		Best Available Copy E. TEVENIN 93-2008	
Paris, le 9 Septembre 2002 POCHART François			

PCT Application

**FR0302608**



*Best Available Copy*